

Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe der Formazane

Verkürzte Fassung der
Inauguraldissertation
zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophisch - naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

Hermann Josef Brielmaier
aus Tett nang-Hagenbuchen

Photocopie GmbH Stuttgart

Stuttgart 1959

1959

Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe der Formazane

Verkürzte Fassung der
Inauguraldissertation
zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophisch - naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

Hermann Josef Brielmaier
aus Tett nang-Hagenbuchen

Photocopie GmbH Stuttgart

Stuttgart 1959

Genehmigt von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen
Fakultät auf Antrag der Herren Professor Dr. R. Wizinger
und Priv. Doz. Dr. H. Zollinger.

Basel, den 24.6.1958

Prof. Dr. Kuno M e y e r

D e k a n

Herrn Hermann-Josef Brielmaier wurde von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 24.6.1958 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

"Über die Farbe und Konstitution der Formazane"

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im Institut für Farbenchemie der Unviversität Basel
2. in der Universitätsbibliothek Basel
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern



Meinen lieben Eltern gewidmet

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. Robert W i z i n g e r

unter dessen Leitung diese Arbeit am Institut
für Farbenchemie in Basel entstand, möchte ich
für seine zahlreichen Anregungen und stete Hilfs-
bereitschaft meinen besten Dank aussprechen.

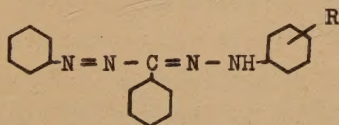
THEORETISCHER TEIL

I.) Problemstellung

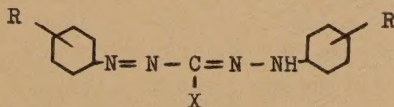
Durch die vielseitige Anwendungsmöglichkeit der Formazane¹⁾ als Reduktionsindikatoren²⁾ in der medizinischen und biologischen Forschung, als Metallreagenzien³⁾ und schliesslich als Farbstoffe⁴⁾ sind in den letzten Jahren zahlreiche dieser Verbindungen hergestellt worden. Da die Formazane bei geeigneter Substitution neben der nichtionogenen Form auch als Anionen (in methanolischer Natronlauge) sowie als Kationen (in conc. Schwefelsäure) vorliegen können, ist diese Farbstoffgruppe für farbentheoretische Untersuchungen von grossem Interesse.

Wir stellten uns die Aufgabe, aus der Vielzahl der dargestellten Verbindungen⁵⁾ Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe kern- und meso-substituierter Formazane aufzuzeigen und die sich dabei ergebenden Lücken im Anschauungsmaterial durch Synthese geeigneter Verbindungen zu ergänzen.

Um zu übersehbaren Zusammenhängen zu kommen, wurden zuerst einfache monosubstituierte Formazane vom Typus:



und dann disubstituierte Verbindungen der Struktur:

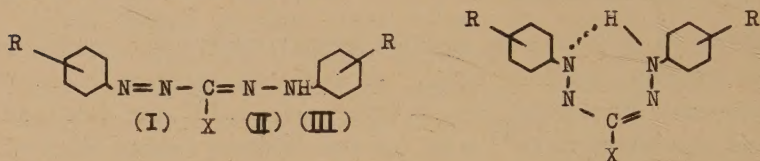


in Betracht gezogen und durch den Substituenten R bzw. X

möglichst weitgehend variiert. An Hand der erzielten Farbeffekte ist es dann möglich, einige Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe abzuleiten.

II.) Konstitution und Farbe der Formazane

Die Formazane können nach ihrem Aufbau als Azomethin-azokörper betrachtet werden:



Sowohl die Azo- (I) wie auch die Azomethingruppe (II) sind Chromophore, während die Phenylaminogruppe (III) ein starkes Auxochrom darstellt. Unter Chromophoren verstehen wir elektronensaugende, unter Auxochromen elektronenliefernde Atomgruppierungen. Durch die Kombination von 2 Chromophoren mit einem Auxochrom entsteht zwischen den N-Phenylkernen ein konjugiertes Resonanzsystem, wodurch das Farbstoffmolekül eine Lichtabsorption im sichtbaren Spektralbereich erreicht.

Die Farbe eines Formazans wird im wesentlichen von der sterischen Anordnung der Atome im Resonanzsystem zwischen den N-Phenylkernen⁶⁾, der Wasserstoffbrücke⁷⁾, dem Substituenten R in den N-Phenylkernen und dem Substituenten X am mittleren (meso-) Kohlenstoffatom beeinflusst. Während die beiden ersten Faktoren bereits weitgehend geklärt und erforscht sind, wollen wir uns mit dem Einfluss der Substituenten in den N-Phenylkernen und am meso-Kohlenstoffatom auf die Farbe der Formazane beschäftigen.

Bei Aussagen über die Farbe und Konstitution ist es jedoch notwendig, den Einfluss der Wasserstoffbrücke und mögliche sterische Effekte mit in Betracht zu ziehen.

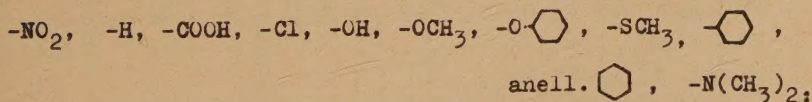
1.) Farbe kernsubstituierter meso-Phenylformazane

Da das 1,3,5-Triphenylformazan am besten erforscht ist und beide stereoisomeren Formen bekannt sind⁸⁾, wurde diese Verbindung als Grundkörper gewählt und zunächst nur in einem N-Phenylkern substituiert.

Unter Berücksichtigung schon bekannter Formazane derselben Struktur ergibt sich die Tabelle I.

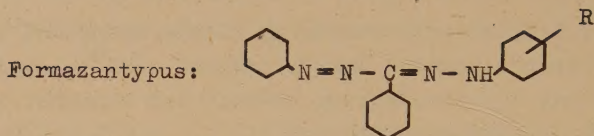
Um zu einfachen Aussagen über die Zusammenhänge von Konstitution und Farbe zu kommen, wollen wir im folgenden das konjugierte Resonanzsystem zwischen den beiden N-Phenylkernen als mittleres Resonanzsystem bezeichnen und immer in seiner Gesamtheit betrachten.

Dieses mittlere Resonanzsystem wird wesentlich von den Substituenten in den N-Phenylkernen beeinflusst und wir wollen uns deshalb zuerst mit der einfachen Substitution eines N-Phenylkerns befassen. Befindet sich dort z.B. ein Auxochrom, so tritt es über die Doppelbindungen des Phenylkerns mit dem mittleren Resonanzsystem in Beziehung, wodurch ein Ausgleich der Elektronendichte im Formazanmolekül eintritt. Je stärker dieser durch den auxochromen Charakter des Substituenten bedingte Ausgleich der Elektronendichte ist, desto langwelliger ist die Lichtabsorption. Wie aus der Tabelle I ersichtlich ist, nimmt der bathochrome Effekt in der Reihenfolge untenstehender Substituenten zu:



Da die Länge des gesamten Resonanzsystems bei allen aufgeführten Formazanen bis auf wenige Ausnahmen konstant ist, stimmt die Reihenfolge sehr gut mit elektronentheoretischen Betrachtungen überein. Wird das gesamte Resonanzsystem durch den eingeführten Substituenten jedoch wesentlich verlängert, wie dies bei den Verbindungen I/9-11 der Fall ist, so tritt dadurch an sich schon ein bathochromer Effekt auf¹³⁾.

Tabelle I



No	R	$\lambda_{\max}(\text{m}\mu)^{+})$ rote Form	$\lambda_{\max}(\text{m}\mu)$ gelbe Form	$\Delta\lambda_{\max}(\text{m}\mu)^{++})$	Lit
I/1	H	480 A ^{*)}	405 B	---	9
2	2-OH	503 A		+ 23	10
3	4-OH	485 A		5	d.A. ^{**))}
4	2-OCH ₃	504 A		24	11
5	3-OCH ₃	485 A		5	d.A.
6	4-OCH ₃	486 A		6	d.A.
7	2-O- 	492 A		12	11
8	2-SCH ₃	502 A		22	11
9	4- 	510 B	420 B	30	9
10		520 B	430 B	40	12
11		505 C	400 C	25	12
12	4-N(CH ₃) ₂	530 B 550 B		50 70	d.A.
13	2-Cl	486 A		6	d.A.
14	4-Cl	485 A	410 A	5	12
15	2-COOH	480 A		0	d.A.
16	4-COOH	484 A		4	d.A.
17	2-NO ₂	486 E	ca 420 B	6	d.A.
18	3-NO ₂	476 E		- 4	d.A.
19	4-NO ₂	474 E		- 6	11

+) längstwelliges Absorptionsmaximum

++) bathochromer (+) bzw. hypsochromer (-) Effekt bezogen auf das unsubstituierte Formazan

*) Lösungsmittel in dem die Messung erfolgte:

A= Athylalkohol, B= Benzol, C= Chloroform, E= Eisessig

Me= methanolische Natronlauge, N= Nitrobenzol, Py= Pyridin

**) diese Arbeit.

Die längstwellige Lichtabsorption bekannter monosubstituierter Formazane liegt also im Wellenbereich von 470 - 500 mμ. Dieser Absorptionsbereich darf der roten trans-syn - Form zugeschrieben werden. Für das entsprechende offenkettige trans-anti-Isomere liegt das Absorptionsmaximum um 70 - 100 mμ bei kürzeren Wellenlängen.

Die Farbeffekte, die bei den symmetrischen disubstituierten meso-Phenylformazanen erzielt werden, sind nur unwesentlich grösser als bei den monosubstituierten Verbindungen. Diese oft nicht leicht zugänglichen symmetrischen meso-Phenylformazane wurden deshalb nicht näher in Betracht gezogen.

2.) Farbe kernsubstituierter meso-Cyanformazane

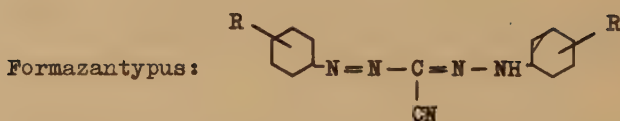
Bei der Synthese der einfacher darstellbaren, symmetrisch disubstituierten meso-Cyanformazane zeigte es sich, dass die Farbeffekte der einzelnen Substituenten stärkere Ausmasse annehmen. Unter Mitberücksichtigung schon bekannter Formazane derselben Struktur ergibt sich die Tabelle II.

Der bathochrome Effekt disubstituierter meso-Cyanformazane nimmt in der Reinenfolge untenstehender Substituenten zu:



Dieser Befund steht in guter Übereinstimmung mit den bei monosubstituierten meso-Phenylformazanen erhaltenen Farbeffekte.

T a b e l l e II



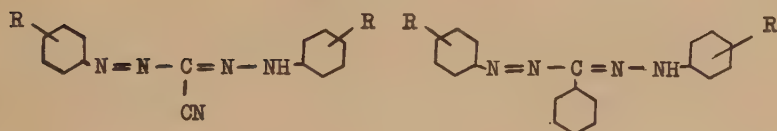
No	R	$\lambda_{\max}$ (m μ) rote Form	$\Delta\lambda_{\max}$ (m μ)	Lit.
II/1	H	430 A	—	10
2	2-OH	505 A	+ 75	10
3	4-OH	475 A	45	d.A.
4	2-OCH ₃	474 A	44	11
5	3-OCH ₃	440 A	10	d.A.
6	4-OCH ₃	475 A	45	d.A.
7	2-SCH ₃	480 A	50	11
8		475 B	45	d.A.
9	4-N(CH ₃) ₂	550 A	120	d.A.
10	2-COOH	445 A	15	14
11	4-COOH	430 A	0	d.A.
12	2-NO ₂	435 E	5	d.A.
13	3-NO ₂	415 E	- 15	d.A.
14	4-NO ₂	425 E	- 5	d.A.

Der bathochrome Effekt der Auxochrome (OH-, OCH₃-Gruppe) tritt bei den disubstituierten meso-Cyanformazanen wesentlich stärker in Erscheinung als bei den analog substituierten meso-Phenylformazanen (III/2,3 bzw. III/7,8). Die Carboxylgruppe, die gegenüber dem chromophoren mittleren Resonanzsystem als Auxochrom wirkt, nimmt eine Mittelstellung ein, d.h. der bathochrome Effekt ist bei beiden Formazantypen von geringstem Ausmass (III/3,9). Die Chromophore dagegen zeigen ein umgekehrtes Verhalten; beim meso-Phenylformazan (III/10) tritt ein bathochromer, bei dem entsprechend substituierten meso-Cyanformazan (III/5)

ein schwach hypsochromer Effekt auf. Eine Gegenüberstellung der entsprechenden Verbindungen soll diesen Befund verdeutlichen.

T a b e l l e III

Formazantypus:



No	R	$\lambda_{\max}(\text{m}\mu)$	$\Delta\lambda_{\max}$	No	R	$\lambda_{\max}(\text{m}\mu)$	$\Delta\lambda_{\max}$
III/1	H	430	---	III/6	H	480	---
2	2-OCH ₃	475	+ 45	7	2-OCH ₃	500	+ 20
3	2-OH	500	70	8	2-OH	490	10
4	2-COOH	445	15	9	2-COOH	488	8
5	4-NO ₂	425	- 5	10	4-NO ₂	512	+ 32!

Der wesentlich stärkere bathochrome Effekt der Auxochrome in den meso-Cyanformazanen im Vergleich zu den meso-Phenylformazanen ist durch die chromophore Wirkung der Cyangruppe am meso-Kohlenstoffatom bedingt. Wie schon erwähnt, wird das mittlere Resonanzsystem durch deren chromophoren Charakter verstärkt. Sind nun die N-Phenylkerne mit starken Auxochromen besetzt, so kann ein verstärkter Ausgleich der Elektronendichte eintreten, was sich in einer längerwelligen Lichtabsorption äussert. Bei den analog substituierten meso-Phenylformazanen tritt dieser Effekt nicht so stark in Erscheinung, da der Phenylkern am meso-Kohlenstoff den chromophoren Charakter des mittleren Resonanzsystems eher schwächt. Dies erklärt die geringen Farbeffekte der

Auxochrome in den meso-Phenylformazanen gegenüber dem unsubstituierten 1,3,5-Triphenylformazan.

Treten an Stelle der Auxochrome zwei Chromophore, wie z.B. die Nitrogruppe, so versuchen diese die Elektronen aus dem mittleren Resonanzsystem abziehen. Bei Formazanen, die einen Phenylkern am meso-Kohlenstoff tragen, kann ein Elektronennachschub aus diesem Phenylkern erfolgen, wodurch ein verstärkter Ausgleich der Elektronendichte in Richtung zur Nitrogruppe eintritt, der den bathochromen Effekt dieser Verbindungen erklärt. Ist das meso-Kohlenstoffatom aber mit dem CN-Chromophor verbunden, so wird die chromophore Wirkung der Nitrogruppe in den N-Phenylkernen durch das verstärkt chromophore mittlere Resonanzsystem kompensiert und es tritt keine Beziehung zwischen den Substituenten und dem mittleren Resonanzsystem auf. Diese Annahme macht den geringen hypsochromen Effekt der Nitrogruppe in den meso-Cyanformazanen verständlich.⁺⁾

Auf Grund dieser Ergebnisse kann festgestellt werden, dass die auxochrome (chromophore) Wirkung eines Substituenten und damit die Lichtabsorption wesentlich von der Stärke des Chromophors (Auxochroms) abhängt, an den er gebunden ist. Die geringste Farbwirkung eines Substituenten wird demnach dann auftreten, wenn dieser einem System gegenüber steht, das ungefähr die gleich starke chromophore bzw. auxochrome Wirkung zeigt wie er selbst.

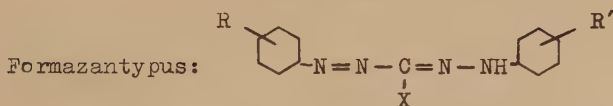
Durch quantitative spektroskopische Untersuchungen an einfacheren Verbindungen sollte es daher möglich sein, die Stärke der Farbwirkung der bekannten Chromophore und Auxochrome festzustellen und sie analog zur Spannungsreihe der Elemente anzuordnen. An Hand einer solchen Reihe liesse sich dann die Farbwirkung eines Auxochroms oder Chromophors gegenüber einem anderen System leichter abschätzen.

^{+) In der unverkürzten Fassung der Dissertation werden die einzelnen Farbeffekte eingehender diskutiert.}

3.) Nitrosubstituierte Formazane

Die farbentheoretisch interessanten Effekte, die Substitutionen mit Nitrogruppen in den Formazanen hervorrufen, veranlassten uns, die nitrosubstituierten Formazane eingehender zu untersuchen. Die Tabelle IV vermittelt uns eine Übersicht über die neu synthetisierten Verbindungen.

T a b e l l e IV



No	R	R'	X	$\lambda_{\max}(\text{mp})$	$\Delta\lambda_{\max}^{+}$	$\lambda_{\max}(\text{mp})$	$\Delta\lambda_{\max}^{+}$
IV/1	H	H		480 A	---	482 Me	2
2	H	4-NO ₂		475 A	- 5	blau Me	
3	H	2,4-NO ₂		475 E	- 5	568 Me	93
4	4-NO ₂	4-NO ₂		512 N	+ 32	635 Me	123
5	4-NO ₂	4-NO ₂		513 Py	+ 33	620 Me	107
6*)	H	H	CN	430 A	---	472 Me	42
7	4-NO ₂	4-NO ₂	CN	425 A	- 5	550 Me	125
8	2,4-NO ₂	2,4-NO ₂	CN	415 A 570 A	- 15	(570)	(140)
9	H	H	H	420 A	---	512 Me	92
10	4-NO ₂	4-NO ₂	H	440 E	+ 20	580 Me	140
11	H	H	NO ₂	446 A	---	br.rot	
12	4-NO ₂	4-NO ₂	NO ₂	ca420E	- 25	570 Me	150

+) hypsochromer (-) bzw. bathochromer (+) Effekt des in den N-Phenylkernen substituierten Formazans gegenüber der unsubstituierten Verbindung.

++) bathochromer Effekt durch Lösen des Formazans in meth. Natronlauge (Natriumsalzbildung).

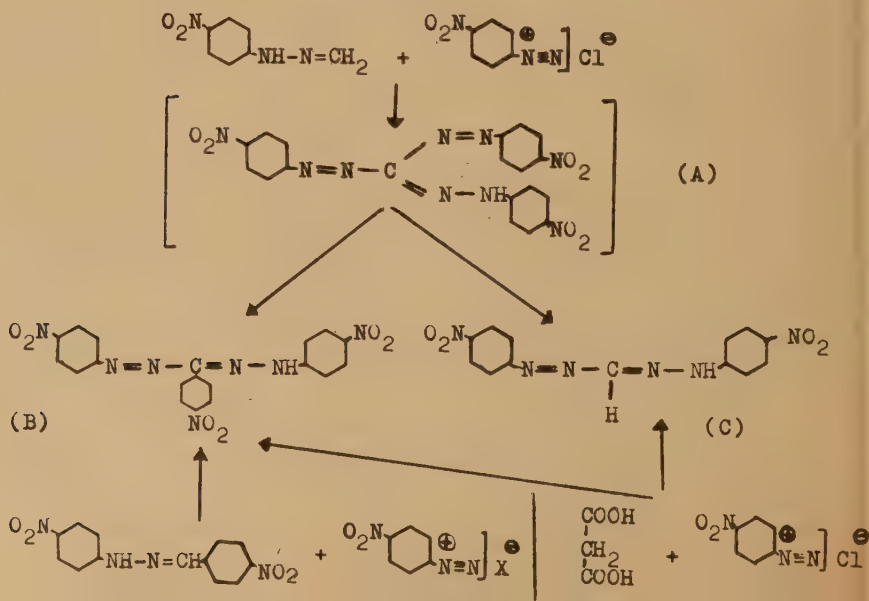
*) Die Formazane (IV/6,9,11) sind von M. H. Zen-Ruffinen synthetisiert worden.¹⁰⁾

Die Einführung einer zweiten Nitrogruppe in denselben Phenylkern des Formazans (IV/3) bewirkt keinen wesentlichen Einfluss auf das Absorptionsmaximum gegenüber der monosubstituierten Verbindung. Eine Verschiebung des Absorptionsmaximums tritt aber bei der symmetrischen Substitution von 2 Nitrogruppen in den N-Phenylkernen ein. Durch die Einführung einer dritten Nitrogruppe (IV/5) in den mesoständigen Phenylkern ändern sich die Absorptionverhältnisse praktisch nicht. Die Natriumsalze dieser Verbindungen zeigen dann allerdings ein differentes Verhalten.

Wie bei den nitro-substituierten meso-Cyanformazanen (IV/7,8) stellt man auch beim analog substituierten meso-Nitroformazan (IV/12) den schon erwähnten hypsochromen Effekt gegenüber dem unsubstituierten Formazan (IV/11) fest.

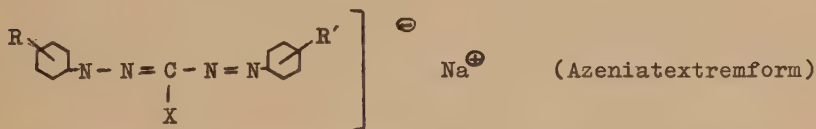
Beim Versuch 4,4 -Dinitroformazylazo-p-nitrobenzol (A) aus Formaldehyd-p-nitrophenylhydrazon und diazotiertem p-Nitranilin herzustellen, erhielten wir ein Substanzgemisch der Formazane (B) und (C). Die Darstellungsreaktionen sind in folgendem Schema zusammengefasst.

F i g u r I



4.) Natriumsalze der Formazane

Die chromophore Wirkung der Azo- und Azomethingruppe im mittleren Resonanzsystem der Formazane bewirkt einen sauren Charakter des Aminowasserstoffs. In verdünnter wässriger bzw. methanolischer Natronlauge entstehen deshalb bei geeigneter Substitution der N-Phenylkerne Natriumsalze, die farben theoretisch sehr interessante Effekte zeigen. Ihnen kommt folgende Struktur zu:



R, R', X mindestens teilweise chromophor wirkende Substituenten.

Ganz entscheidend ist dabei, dass das mittlere Resonanzsystem nun eine negative Ladung trägt, die über das gesamte Resonanzsystem frei beweglich ist. Im Gegensatz zu der nichtioniden Form der Formazane ist hier die Anregungsenergie geringer und damit tritt eine längerwellige Lichtabsorption auf, d.h. es entsteht ein bathochromer Effekt.

Durch diese Natriumsalzbildung, die nur bei den nitro-substituierten Formazanen voll ausgebildet ist, tritt beim 2,4-Dinitroformazylobenzol (IV/3) beim Lösen in methanolischer Natronlauge eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums um 93 mμ ein. Beim symmetrischen 4,4'-Dinitroformazylobenzol (IV/4) liegt das Absorptionsmaximum sogar um 123 mμ bei längeren Wellenlängen. Dieses Ergebnis steht in guter Übereinstimmung mit der Theorie. Da das mittlere Resonanzsystem der Formazane nun eine negative Ladung trägt, hat es seinen chromophoren Charakter verloren, wodurch eine starke chromophore Wirkung der Nitrogruppen in den N-Phenylkernen gegenüber dem mittleren Resonanzsystem eintritt. Sind in den N-Phenylkernen jedoch Auxochrome angebracht, so treten diese mit dem nicht mehr chromophoren mittleren Resonanzsystem kaum in Beziehung und ein bathochromer Effekt bleibt aus.

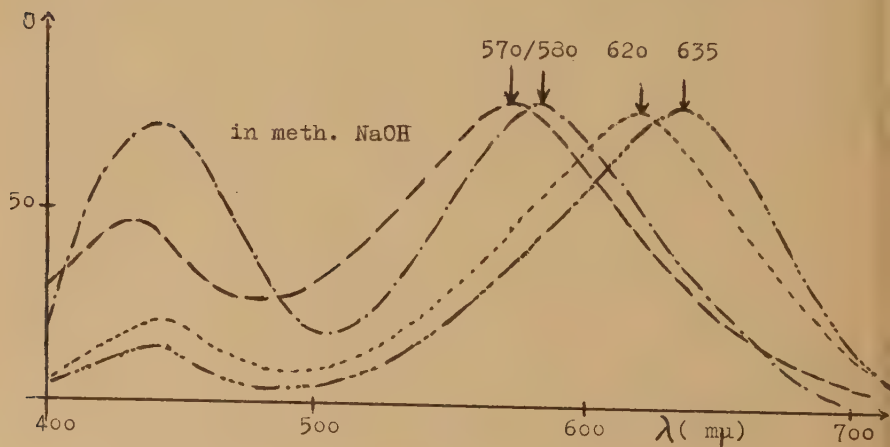
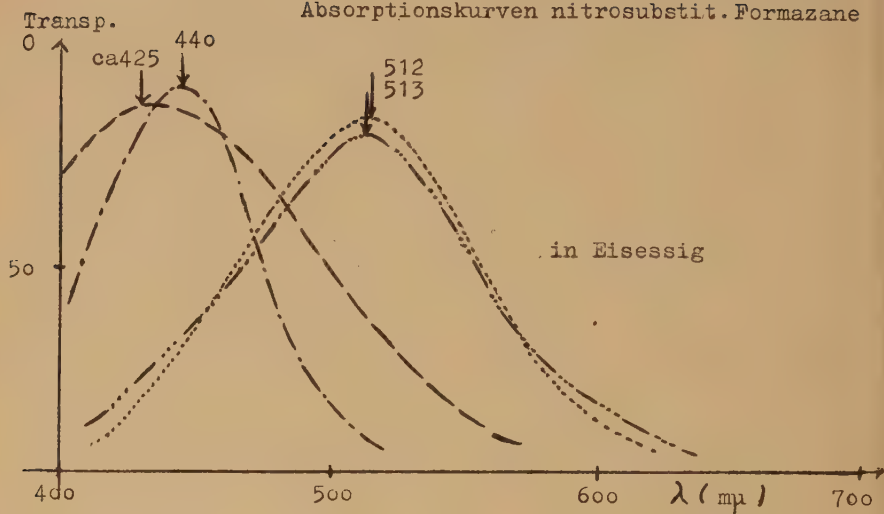
Genau die umgekehrten Verhältnisse liegen vor, wenn das mittlere Resonanzsystem positiv geladen wird, wie dies bei den Schwefelsäureaddukten (s.S.20) der Fall ist. Hier wird die an sich schon chromophore Wirkung des mittleren Resonanzsystems noch weiter verstärkt und es treten mit Formazanen, die Auxochrome in den N-Phenylkernen tragen, die bekannten tieffarbigen Halochromieerscheinungen auf. Sind dort jedoch Chromophore angebracht, so ist der bathochrome Effekt sehr gering. So zeigen Nitroformazane nur rot bis violette Lösungsfarben in conc. Schwefelsäure.

Auch bei den Natriumsalzen der Formazane, deren meso-Stellung direkt mit einem Chromophor besetzt ist, treten die zu erwartenden Farbeffekte ein. 1,5-Diphenyl-3-cyanformazan (IV/6) absorbiert in methanolischer Natronlauge im Wellenbereich von 472 mp und zeigt damit einen bathochromen Effekt von 42 mp gegenüber dem Formazan in alkoholischer Lösung. Beim 1,5-Di-(4-nitrophenyl)-3-cyanformazan (IV/7) ist der bathochrome Effekt des Natriumsalzes durch die beiden Nitrogruppen in den N-Phenylkernen wesentlich starker ausgeprägt und beträgt 124 mp. 1,5-Di-(2,4-dinitrophenyl)-3-cyanformazan (IV/8) zeigt in Methylalkohol eine gelbe Ablauf- und eine violette Lösungsfarbe, entsprechend zweier Absorptionsmaxima bei ca 415 mp und 570 mp. Das erste Absorptionsmaximum darf dem Formazan, das zweite bereits der ionoiden Form zugeschrieben werden. Diese Verbindung löst sich mit derselben violetten Farbe in verdünntem Ammoniak und Natronlauge. In Pyridin tritt eine blaue Lösungsfarbe (Absorptionsmaximum 600 mp) auf. Leider ergab diese interessante Substanz keine ganz befriedigenden Analysenresultate. Auch die Verschiebung des Absorptionsmaximums von 1,5-Di-(4-nitrophenyl)-formazan (IV/10) in methanolischer Natronlauge um 140 mp nach längeren Wellenlängen entspricht den Erwartungen, ebenso die braunrote bzw. violette Farbe von 1,5-Diphenyl-3-nitroformazan (IV/11). Interessante Aspekte ergeben sich, wenn wir die Absorptionsmaxima der Natriumsalze nitrosubstituierter Formazane unter sich betrachten.

Wie aus Tabelle V hervorgeht, zeigt 4,4'-Dinitroformazyl-p-nitrobenzol (V/2) in methanolischer Natronlauge gegenüber dem Na-Salz von 4,4'-Dinitroformazylbenzol (V/1) einen hypsochromen Effekt von 15 m μ . Hier haben wir das Phänomen der Inversion der Chromophore. Die analoge Erscheinung der Inversion der Auxochrome wurde von R. Wizinger¹⁵⁾ bereits 1925 geklärt. Wendet man diese Theorie auf unser Beispiel an, so wird die negative Ladung des mittleren Resonanzsystems beim Na-Salz der Verbindung (V/2) durch die para-ständige Nitrogruppe am meso-C-Phenylkern etwas verringert. Das bewirkt einen etwas geringeren Ausgleich der Elektronendichte in Richtung der Nitrogruppen in den N-Phenylkernen, womit sich der hypsochrome Effekt gegenüber dem 4,4-Dinitroformazylbenzol erklärt. Dieser Effekt muß sich wesentlich verstärken, wenn man die Nitrogruppe direkt an das meso-Kohlenstoffatom bringt. Tatsächlich findet man beim 1,5-Di-(4-nitrophenyl)-3-nitroformazan (V/4) ein Absorptionsmaximum von 570 m μ in methanolischer Natronlauge. Das entspricht einem hypsochromen Effekt von 65 m μ gegenüber 4,4'-Dinitroformazylbenzol. Die Absorptionsmaxima sind der Figur II zu entnehmen. Zur Messung des Absorptionsmaximums von 1,5-Di-(4-nitrophenyl)-3-nitroformazan stand uns nur das Rohprodukt zur Verfügung, da sich die Verbindung beim Umkristallisieren zersetzt und deshalb nicht analysenrein erhalten werden konnte. Das Ergebnis stimmt aber mit dem theoretisch erwarteten Effekt außerordentlich gut überein. Auch die Farbeffekte der restlichen dinitro-substituierten Formazane unterstützen die theoretischen Annahmen. 1,5-Di-(4-nitrophenyl)-formazan (V/3) absorbiert in methanolischer Natronlauge bei 580 m μ und zeigt somit einen hypsochromen Effekt von 55 m μ gegenüber dem Na-Salz von 4,4'-Dinitroformazylbenzol. Diese Verbindung nimmt also eine Mittelstellung zwischen den Dinitroformazanen mit einem Chromophor direkt am meso-Kohlenstoffatom und den meso-phenylsubstituierten Dinitroformazanen ein. Die Cyangruppe erweist sich auch in diesem Zusammenhang wie-

Figur II

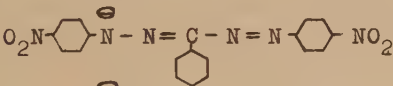
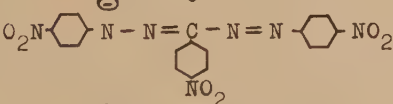
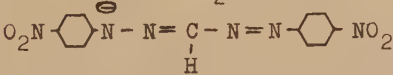
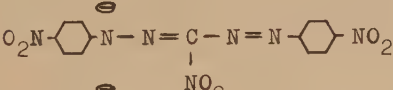
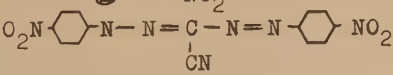
Absorptionskurven nitrosubstit. Formazane



- 1,5-Di-(4-nitrophenyl)-3-nitroformazan
- .-.-.-.- 1,5-Di-(4-nitrophenyl)-formazan
- 1,5-Di-(4-nitrophenyl)-3-phenylformazan
- 1,5-Di-(4-nitrophenyl)-3-(4'-nitrophenyl)formaza

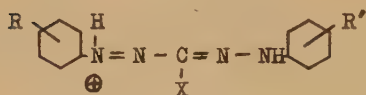
derum als sehr starkes Chromophor, denn beim 1,5-Di-(4-nitrophenyl)-3-cyanformazan (V/5) ist der hypsochrome Effekt gegenüber 4,4'-Dinitroformazylbenzol am grössten und beträgt 85 mu. Hier wird die negative Ladung des mittleren Resonanzsystems noch mehr verringert als wenn das meso-Kohlenstoffatom mit einer Nitrogruppe substituiert ist. Die Tabelle V soll die oben gemachten Feststellungen verdeutlichen.

T a b e l l e V

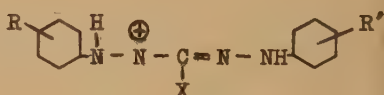
No	Formazan	$\lambda_{\max}(\text{m}\mu)$ in meth. NaOH	hypso. Effekt
V/1		635	---
2		620	- 15
3		580	- 55
4		570	- 65
5		550	- 85

5.) Schwefelsäureadditionsprodukte der Formazane

In conc. Schwefelsäure zeigen die Formazane meist eine sehr grosse Verschiebung des Absorptionsmaximums nach längeren Wellenlängen. Diese Halochromieerscheinung ist von einer starken Farbintensivierung begleitet. Als Ursache dieser beiden Effekt nimmt man die Addition eines Protons an ein freies Elektronenpaar eines Stickstoffatoms des mittleren Resonanzsystems an und schreibt den Säureadditionsprodukten folgende Struktur zu:



Imoniumform



Azeniumform

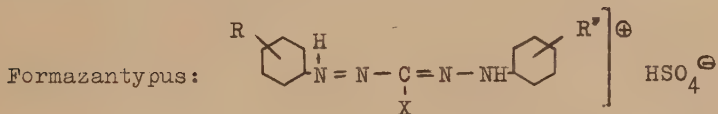
Das mittlere Resonanzsystem hat also durch die Bildung eines Imonium- bzw. Azeniumstickstoffs eine positive Ladung erhalten, wodurch es in seiner Gesamtheit zu einem sehr starken Chromophor geworden ist. Wir haben hier also wie bei den Na-Salzen der Formazane eine sogenannte Ladungsresonanz nur mit dem Unterschied, dass es sich hier um eine positive Ladung handelt. Eine Folge davon ist die festgestellte Farbinintensivierung und Farbvertiefung, die durch die Verringerung der Anregungsenergie bedingt ist.

Durch die Lösung der Formazane in conc. Schwefelsäure ist die Konstitution der Säureadditionsverbindungen allerdings nicht einwandfrei geklärt. Es ist ohne weiteres möglich, daß sich z.B. ein zweites Proton an ein freies Elektronenpaar eines auxochromen Substituenten in den N-Phenylkernen anlagert und somit die Wirkung des Auxochroms auf das mittlere Resonanzsystem beeinflusst. Ferner erhält man bei spektroskopischen Untersuchungen sehr flache Absorptionsbanden, die oft keine eindeutige Festlegung des längstwelligsten Absorptionsmaximums in conc. Schwefelsäure zulassen.

Aus diesen Umständen wird klar, dass wir zur Interpretation der Halochromieerscheinungen in conc. Schwefelsäure nur ganz

offensichtlich zutage tretende Farbeffekte heranziehen können und deshalb auf eine ausführliche Auseinandersetzung mit Einzelheiten verzichten müssen.

T a b e l l e VI



No	R	R'	X	$\lambda_{\text{max}}(\text{m}\mu)$ in Alkohol	$\lambda_{\text{max}}(\text{m}\mu)$ conc. H_2SO_4
VI/1	H	H		480	ca 650
2	H	4- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$		550	ca 650
3	H	4- OCH_3		485	ca 670
4	H	2,4- NO_2		475	ca 550
5	4- NO_2	4- NO_2		512	ca 530 !
6	H	H	CN	430	ca 580
7	4- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$	4- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$	CN	570	ca 550
8	4- OCH_3	4- OCH_3	CN	475	ca 620
9	4- NO_2	4- NO_2	CN	425	ca 560
10	H	H	H	420 G^+)	ca 640
11	H	H	NO_2	450	ca 575

Bei den mit Auxochromen monosubstituierten meso-Phenylformazanen stellt man fest, dass sie in conc. Schwefelsäure praktisch in demselben Wellenbereich absorbieren, wie das unsubstituierte 1,3,5-Triphenylformazan. Dieses überein-

^{+) liegt in Alkohol in der gelben Form vor.}

stimmende Verhalten lässt vermuten, dass das Auxochrom bei den obengenannten Verbindungen ausgeschaltet wird. Analoge Verhältnisse liegen z.B. auch beim Aniliniumsulfat und Benzol vor, die beide sehr ähnliche Absorptionsbanden haben¹⁶⁾.

Bei den nitrosubstituierten meso-Phenylformazanen tritt der schon erwähnte weitaus geringere bathochrome Effekt in konzentrierter Schwefelsäure ein.

Sind die Formazane mit zwei Auxochromen besetzt, so werden die Absorptionsbanden so breit, dass aus den Absorptionsmaxima keine Rückschlüsse mehr auf die Farbwirkung der Substituenten in conc. Schwefelsäure gezogen werden können. Sehr starke Halochromieerscheinungen stellt man in conc. Schwefelsäure fest, wenn die Formazane nur am meso-Kohlenstoffatom substituiert sind. Der bathochrome Effekt nimmt in der Reihenfolge der Substituenten zu:

$-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{H}$, $-\text{C}_6\text{H}_5$ (Verlängerung des mesomeren Syst.)

und liegt ungefähr zwischen 125 und 170 mμ.

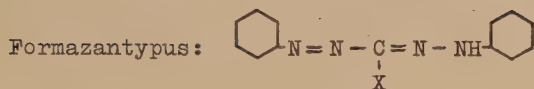
Im gesamten gesehen stehen diese Farbeffekte auch in sehr guter Übereinstimmung mit den Säureadditionsprodukten analog substituierter Äthylen-azokörper¹⁷⁾.

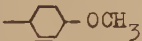
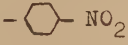
6.) Meso-substituierte Formazane

Als letzter wesentliche Einfluss auf die Farbe der Formazane soll die Wirkung der Substituenten am meso-Kohlenstoffatom eingender besprochen werden. Mit diesem Problem haben sich vor allem I. Hausser et al.⁹⁾, A. Foffani und A. Stuparich¹⁸⁾, und schliesslich R. Kessler¹⁹⁾ und K. Göttgens¹⁴⁾ beschäftigt.

Um zu einfachen Beziehungen zu kommen, sollen zunächst Formazane betrachtet werden, die nur am meso-Kohlenstoffatom substituiert sind.

T a b e l l e VII



No	X	$\lambda_{\max}(\text{m}\mu)$ rote Form	$\lambda_{\max}(\text{m}\mu)$ gelbe Form	Lit.
VII/1	-SH	625 B 450 B		19
2	-SCH ₃	540 A	410 A ?	19
3	-OH	515 A		7
4	-NH ₂	480 A		19
5	 OCH ₃	500 A		d.A.
6	 Cl	490 A		d.A.
7		480 A	420 B	9
8	 NO ₂	480 A		d.A.
9	 NO ₂	475 A		d.A.
10	-NO ₂	450 A		10
11	-CN	430 A		10
12	-H		420 A	18
13	CH ₃	470 A	410 A	9
14	-C ₂ H ₅	480 A	410 A	9
15	-SO ₃ H		409 A	14
16	-Cl		415 A	18
17	-J		418 A	18

Ganz allgemein kann festgestellt werden, dass Chromophore am meso-Kohlenstoffatom einen hypsochromen, Auxochrome einen bathochromen Effekt gegenüber 1,5,5-Triphenylformazan hervorrufen.

Eingehende Untersuchungen über die Ursache der starken bathochromen Wirkung der SH- und OH-Gruppe sind in den oben er-

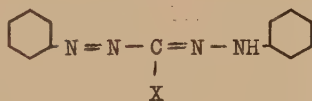
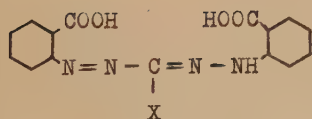
wählten Arbeiten von R. Kessler und K. Göttgens gemacht worden. Die H_3CS- Gruppe, bei der keine Keto-enol-Tautomerie möglich ist, wie sie für die OH- bzw. SH-Gruppe angenommen wird, bewirkt die stärkste bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums (VII/2). Geringe bathochrome Effekte gegenüber 1,3,5-Triphenylformazan bewirken die para-standige OCH_3- bzw. Cl-Gruppe im meso-Phenylkern der Formazane (VII/5,6). Beim 1,5-Diphenyl-3-(3'-nitrophenyl)formazan (VII/8) ist der chromophore Einfluss der Nitrogruppe auf das mittlere Resonanzsystem gering, da sie in meta-Stellung angebracht ist. Das Absorptionsmaximum fällt auch mit dem des Formazylbenzols zusammen. Einen schwachen hypsochromen Effekt von 5 mp zeigt 1,5-Diphenyl-3-(4'-nitrophenyl)-formazan (VII/9). Ist die Nitrogruppe direkt an das Kohlenstoffatom gebunden, so verschiebt sich das Absorptionsmaximum um 30 mp (VII/10) nach kürzeren Wellenlängen. Dieser Effekt entspricht den theoretischen Erwartungen, da nun das Resonanzsystem durch den wegfall des Phenylkerns verkürzt ist und somit eine direkte Beziehung zwischen dem Chromophor und dem mittleren Resonanzsystem eintritt. Dieser hypsochrome Effekt wird noch ausgeprägter beim 1,5-Diphenyl-3-cyanformazan (VII/11) und beträgt dort 50 mp. Der CN-Chromophor erweist sich auch in diesem Zusammenhang stärker als die Nitrogruppe.

Das Absorptionsmaximum von 450 mp des 1,5-Diphenylformazans (VII/12) passt gut in diese Reihe, wenn man die gelbe Form voraussetzt. Eine Unterstützung dieser Annahme ergibt der Vergleich mit 1,5-Diphenyl-3-methylformazan bzw. 1,5-Diphenyl-3-äthylformazan (VII/13,14). Bei den letzteren Verbindungen sind beide stereoisomeren Formen bekannt, wobei die rote Form im Wellenbereich von 480 bzw. 470 mp, die gelbe Form bei 410 mp absorbiert. Nimmt man nun an, dass sich die Wirkung der Methyl- bzw. Äthylgruppe auf die Farbtintensivierung nicht wesentlich unterscheidet, so darf man mit einiger Berechtigung das Absorptionsmaximum von 420 mp des 1,5-Diphenylformazans der gelben Form zuordnen.

A. Foflani und A. Stuparich¹⁸⁾ nehmen auch für die meso-Chlor- und Jodformazane das Vorhandensein der gelben Form an. Auch diese Annahme kann durch ein Vergleich mit geeignet substituierten Formazanen unterstützt werden. Von diesen Forschern wurde festgestellt, dass Formazane, die zwei Carboxylgruppen in den N-Phenylkernen in o,o'-Stellung zum mittleren Resonanzsystem tragen, in der roten Form vorliegen. Wahrscheinlich beruht dies auf einer gewissen Stabilisierung der Chelatstruktur der roten Form durch die Carboxylgruppen. Da aber der Einfluss der COOH-Gruppe in den N-Phenylkernen auf die Farbe gering ist (s.S. 11), erweisen sich die 2,2'-Dicarboxyformazyle als geeignet für die Entscheidung in welcher stereoisomeren Form ein nur am meso-Kohlenstoffatom substituiertes Formazan vorliegt. An Hand einer kleinen Tabelle kann dies gezeigt werden.

T a b e l l e VIII

Formazantypus:



No	X	$\lambda_{\max}(\text{m}\mu)$ rote Form	Lit	No	X	$\lambda_{\max}(\text{m}\mu)$	
						gelbe	rote F.
VIII/1		488 A	14	VIII/6		-	480
2	NO ₂	442 A	19	7	NO ₂	-	450
3	CN	446 A	14	8	CN	-	430
4	Cl	488 A	20	9	Cl	415	-
5	H	-		10	H	420	-

Vergleicht man die o,o'-Dicarboxyformazyle (VIII/1,2,3) mit den entsprechenden unsubstituierten Verbindungen, (VIII/6,7,8) so stellt man fest, dass die Carboxylgruppe in Übereinstimmung mit dem oben gesagten nur eine geringe Verschiebung des Absorptionsmaximums hervorruft.

Bei den meso-Chlorformazanen ist dies anders: 1,5-Di-(2-carboxyphenyl)-3-chlorformazan (VIII/4) absorbiert bei 488 m μ , während 1,5-Diphenyl-3-chlorformazan (VIII/9) ein Absorptionsmaximum von 415 m μ zeigt. Daraus kann der Schluss gezogen werden, dass das unsubstituierte meso-Chlorformazan in der gelben Form vorliegen muss, weil beim Wegfall der Carboxylgruppen kein hypsochromer Effekt von 73 m μ eintreten kann. Da sich der Chlorsubstituent als ein schwaches Auxochrom erweist (s.S. 7), darf der roten Form von 1,5-Diphenyl-3-chlorformazan ein Absorptionsmaximum von 470 -500 m μ zugeordnet werden.

Leider ist 1,5-Di-(2-carboxyphenyl)-formazan noch nicht synthetisiert worden, so dass diese Betrachtungsweise auf 1,5-Diphenylformazan nicht angewendet werden kann.

7.) Polysubstituierte unsymmetrische meso-Phenylformazane und polysubstituierte symmetrische meso-Cyanformazane

Zum Schluss dieser Arbeit wurden zahlreiche polysubstituierte Formazane synthetisiert, um die Farbeffekte mehrerer Auxochrome bzw. Chromophore in den N-Phenylkernen zu untersuchen.

Es hat sich dabei aber gezeigt, dass die Wirkungsweise mehrerer Auxochrome bzw. Chromophore in einem Phenylkern nicht ganz so einfach zu übersehen ist. Diese Verbindungen^{*)} können deshalb nicht ohne weiteres zu Betrachtungen über das Problem der Konstitution und Farbe herangezogen werden. Es soll jedoch vermerkt werden, dass es gelang durch polysubstituierte Verbindungen bis zu blauen bzw. blauvioletten Farbtönen zu kommen.

^{*)} In der unverkürzten Fassung der Dissertation werden diese Verbindungen eingehender diskutiert.

EXPERIMENTELLER TEIL

In der unverkürzten Fassung der Dissertation werden die Darstellungsmethoden der neu synthetisierten Formazane ausführlich beschrieben.

Die Absorptionskurven sämtlicher Farbstoffe wurden mit dem Beckmann Spektralphotometer Modell DU aufgenommen.

Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

4-Hydroxyformazybenzol

Darstellung aus diazotiertem p-Aminophenol und Benzaldehydphenylhydrazon in Pyridin. Aus Äthanol braunrote verfilzte Nadeln mit Smp. 145/47°C. In conc. Schwefelsäure grüne, in Äthanol intensiv rote Lösungsfarbe.

Absorptionsmaxima: 480 mp in Alkohol

ca. 520 mp in meth. Natronlauge

$C_{19}H_{16}N_4O$;	Ber.:	C	72,13	H	5,09	N	17,17 %
	Gef.:	C	72,07	H	5,13	N	17,17 %

3-Methoxyformazylbenzol

Hergestellt aus diazotiertem m-Anisidin und Benzaldehydphenylhydrazon in Pyridin. Aus Äthanol braunrote nadelförmige Kristalle. Smp. 134/35°C. In conc. Schwefelsäure tiefblaue, in Äthanol rote Lösungsfarbe.

Absorptionsmaxima: 485 mμ in Äthanol.

$C_{20}H_{18}N_4O$;	Ber.:	C	72,71	H	5,49	N	16,96 %
	Gef.:	C	72,73	H	5,56	N	16,91 %.

4-Methoxyformazylbenzol

Aus diazotiertem p-Anisidin mit Benzaldehydphenylhydrazon in Pyridin. Aus Äthanol braunrote Kristalle mit Smp. 146/47°C. In conc. Schwefelsäure grüne, in Äthanol intensiv rote Lösungsfarbe.

Absorptionsmaxima: 484 mμ in Äthanol

ca. 670 mμ in conc. Schwefelsäure

$C_{20}H_{18}N_4O$;	Ber.:	C	72,48	H	6,38	N	21,13 %
	Gef.:	C	72,56	H	6,27	N	20,99 %.

2-Chlorformazylbenzol

Synthese aus diazotiertem o-Chloranilin und Benzaldehydphenylhydrazon in Pyridin. Braune büschelförmige Kristalle aus Äthanol. Smp. 152/53°. In Äthanol orangestichigrote Lösungsfarbe.

Absorptionsmaximum: 486 mμ in Äthanol

$C_{19}H_{15}N_4O$;	Ber.:	C	68,15	H	4,52	N	16,73 %
	Gef.:	C	68,09	H	4,68	N	16,81 %.

4-Carboxyformazylbenzol

Darstellung aus diazotierter p-Aminobenzoesäure und Benzaldehydphenylhydrazon in Pyridin. Rote mikrokristalline Nadeln mit Smp. von 209/10°C. In Eisessig intensiv rote Lösungsfarbe.

Absorptionsmaxima: 484 mμ in Eisessig
ca. 500 mμ in meth. Natronlauge.

$C_{20}H_{16}N_4O_2$;	Ber.:	C	69,75	H	4,68	N	16,27 %
	Gef.:	C	69,93	H	4,78	N	16,24 %.

2-Nitroformazylbenzol

Aus diazotiertem o-Nitranilin und Benzaldehydphenylhydrazon in Pyridin. Aus Eisessig feine braunrote Nadeln mit Smp. 168/69°C. In conc. Schwefelsäure violette, in Eisessig orange-stichig rote Lösungsfarbe.

Absorptionsmaxima: 486 mμ in Eisessig (stark)
410 mμ in Eisessig. (schwach).

$C_{19}H_{15}N_5O_2$;	Ber.:	C	66,07	H	4,38	N	20,28 %
	Gef.:	C	66,09	H	4,55	N	20,32 %.

3-Nitroformazylbenzol

Hergestellt aus diazotiertem m-Nitranilin und Benzaldehydphenylhydrazon in Pyridin. Braunrote Kristalle aus Eisessig mit Smp. von 173/74°C. In conc. Schwefelsäure grüne, in Eisessig orange-rote Lösungsfarbe.

Absorptionsmaximum: 475 mμ in Eisessig.

$C_{19}H_{15}N_5O_2$;	Ber.:	C	66,07	H	4,38	N	20,28 %
	Gef.:	C	66,14	H	4,50	N	20,32 %.

1,5-Di-(4-hydroxyphenyl)-3-cyanformazan

Synthese aus diazotiertem p-Aminophenol und Cyanessigsäure in 10%iger Natronlauge. Aus wässrigem Äthanol braunschwarzes mikrokristallines Pulver. Smp. 182/83°C. In conc. Schwefelsäure blaue, in Methanol intensiv blutrote Farbe. Absorptionsmaximum: 470 mμ in Methanol.

$C_{14}H_{11}N_5O_2$;	Ber.:	C	59,79	H	3,94 %
	Gef.:	C	59,83	H	4,02 %

1,5-Di-(3-methoxyphenyl)-3-cyanformazan

Darstellung aus diazotiertem m-Anisidin und Cyanessigsäure in 10%iger Natronlauge. Strahlenförmig angeordnete rote Nadeln. Smp. 196/97°C. In Schwefelsäure blaue, in üblichen organischen Lösungsmitteln orange-gelbe Lösungsfarbe.

Absorptionsmaximum: 440 mμ in Äthanol.

$C_{16}H_{15}N_5O_2$;	Ber.:	C	62,13	H	4,87	N	22,64 %
	Gef.:	C	62,03	H	4,97	N	22,49 %

1,5-Di-(4-methoxyphenyl)-3-cyanformazan

Aus diazotiertem p-Anisidin und Cyanessigsäure in 10%iger Natronlauge. Aus Äthanol rote mikrokristalline Nadeln mit grauem Metallglanz. Smp. 174/75°C. In conc. Schwefelsäure blaue, in Äthanol orange-stichig rote Lösungsfarbe.

Absorptionsmaxima: 475 mμ in Äthanol
ca. 625 mμ in conc. Schwefelsäure.

$C_{16}H_{15}N_5O_2$;	Ber.:	C	62,13	H	4,87	N	22,64 %
	Gef.:	C	62,20	H	4,91	N	22,56 %

1,5-Di-(4-dimethylaminophenyl)-3-cyanformazan

Aus p-N-Dimethylamino-anilin und Cyanessigsäure in 10%iger Natronlauge. Nach vorhergehender Heichromatographie aus Aceton violett-schwarze mikrokristalline Kristalle Smp. 163/65°C unter teilweiser Zersetzung. In Äthanol mit violetter Farbe löslich.

Absorptionsmaxima: ca. 550 m μ in Äthanol
ca. 540 m μ in conc. Schwefelsäure.

C ₁₈ H ₂₁ N ₇ ;	Ber.:	C	64,46	H	6,31	N	29,40 %
	Gef.:	C	64,38	H	6,39	N	29,31 %.

1,5-Di-(4-carboxyphenyl)-3-cyanformazan

Hergestellt aus diazotierter p-Aminobenzoesäure und Cyanessigsäure in 10%iger Natronlauge. Rote mikrokristalline Würfel mit Zersetzungspunkt über 300°. In conc. Schwefelsäure violette, in den üblichen organischen Lösungsmitteln gelbe Lösungsfarbe.

Absorptionsmaxima: 430 m μ in Eisessig
520 m μ in Pyridin.

C ₁₆ H ₁₁ N ₅ O ₄ ;	Ber.:	C	56,97	H	3,29	N	20,76 %
	Gef.:	C	57,14	H	3,36	N	20,72 %.

1,5-Di-(3-nitrophenyl)-3-cyanformazan

Darstellung aus diazotiertem Nitranilin und Cyanessigsäure in 10%iger Natronlauge. Aus Eisessig mikrokristallines rotes Pulver mit Smp. 209/11°. In organischen Lösungsmitteln mit orange-gelber Farbe löslich. In conc. Schwefelsäure violette Halochromie.

Absorptionsmaxima: 410 m μ in Eisessig
480 m μ in meth. Natronlauge

C₁₄H₉N₇O₄; Ber.: C 49,56 H 2,67 N 28,90 %
Gef.: C 49,43 H 2,74 N 28,95 %.

1,5-Di-(2-nitrophenyl)-3-cyanformazan

Aus diazotiertem o-Nitranilin und Cyanessigsäure unter Zusatz von 10%iger Natronlauge. Aus Eisessig mikrokristallines baun-rotes Pulver. Smp. 193/94°C. In conc. Schwefelsäure violette Halochromie, in organischen Lösungsmitteln orangegelbe Lösungsfarbe.

Absorptionsmaxima: 440 m μ in Eisessig
490 m μ in meth. Natronlauge.

C₁₄H₉N₇O₄; Ber.: C 49,56 H 2,67 N 28,90 %
Gef.: C 49,63 H 2,63 N 28,90 %.

2,4-Dinitroformazylobenzol

Darstellung aus diazotiertem Anilin und Benzaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon in Pyridin. Aus Eisessig rote mikrokristalline Nadeln mit Smp. 193/94°C. In Schwefelsäure violette, in Pyridin blaue, in den üblichen organischen Lösungsmitteln orange-rote Lösungsfarbe.

Absorptionsmaxima: 475 m μ in Eisessig
478 und 568 m μ in meth. Natronlauge
ca. 550 m μ in conc. Schwefelsäure.

C₁₉H₁₄N₆O₄; Ber.: C 58,46 H 3,61 N 21,53 %
Gef.: C 58,48 H 3,80 N 21,67 %.

4,4'-Dinitroformazylbenzol

Synthese aus diazotiertem p-Nitranilin und Benzaldehyd-p-nitrophenylhydrazon in Pyridin. Aus Eisessig braun-rote verfilzte mikrokristalline Nadeln mit Smp 218/19°C. In conc. Schwefelsäure violette, in den meisten organischen Lösungsmitteln rote Lösungsfarbe.

Absorptionsmaxima: 512 mμ in Nitromethan
635 mμ in meth. Natronlauge
ca. 530 mμ in conc. Schwefelsäure

$C_{19}H_{14}N_6O_4$;	Ber.:	C	58,46	H	3,61	N	21,53 %
	Gef.:	C	58,39	H	3,52	N	21,37 %

4,4'-Dinitroformazyl-4''-nitrobenzol

Synthese aus p-Nitranilin und p-Nitrobenzaldehyd-p-nitrophenylhydrazon in Pyridin. Aus Pyridin braun-rote verfilzte mikrokristalline Nadeln. Smp. bei 270°C unter Zersetzung. In conc. Schwefelsäure mit violetter, in Pyridin mit roter und in methanolischer Natronlauge mit blauer Farbe löslich.

Absorptionsmaxima: 513 mμ in Nitrobenzol
502 und 675 mμ in Pyridin
620 mμ in meth. Natronlauge.

$C_{19}H_{13}N_7O_6$;	Ber.:	C	52,42	H	3,01	N	22,52 %
	Gef.:	C	52,28	H	3,03	N	22,40 %

1,5-Di-(4-nitrophenyl)-formazan

Aus o-Nitranilin und Formaldehyd-p-nitrophenylhydrazon in Pyridin. Neben 4,4'-Dinitroformazyl-4''-nitroformazyl-

benzol aus Eisessig in Form von roten mikrokristallinen Nadeln. Zersetzungspunkt bei 285°C . In conc. Schwefelsäure violett-rote Halochromie, in den üblichen organischen Lösungsmitteln orange-rote Lösungsfarbe.

Absorptionsmaxima: 438 m μ in Eisessig
440 und 576 m μ in meth. Natronlauge.

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_6\text{O}_4$;	Ber.:	C 49,68	H 3,21 %
	Gef.:	C 49,91	H 3,62 %.

1,5-Di-(4-nitrophenyl)-3-nitroformazan

Synthese aus diazotiertem p-Nitranilin und Nitromethan in Pyridin. Smp. des Rohprodukts bei $140/43^{\circ}\text{C}$. In Pyridin grüne, in den üblichen organischen Lösungsmitteln orange-gelbe Lösungsfarbe.

Absorptionsmaxima: ca. 420 m μ in Eisessig
ca. 580 m μ in meth. Natronlauge.

1,5-Di-(2,4-dinitrophenyl)-3-cyanformazan

Darstellung aus mit Amylnitril diazotiertem 2,4-Dinitranilin und Cyanessigsäure in 5%iger Natronlauge. Nach Heißchromatographie aus Methanolextrakt braunes mikrokristallines Pulver. Zersetzungspunkt bei ca. 190°C . In polaren organischen Lösungsmitteln mit orange-gelber Lösungs- und violetter Ablaufrfarbe löslich.

Absorptionsmaxima: 410 und 568 m μ in Methanol
600 m μ in Pyridin.

$\text{C}_{14}\text{H}_7\text{N}_9\text{O}_8$;	Ber.:	C 39,17	H 1,64	N 29,36 %
	Gef.:	C 42,25	H 2,05	N 26,51 %.

1,5-Diphenyl-e-(4'-nitrophenyl)-formazan

Aus diazotiertem Anilin und p-Nitrobenzaldehydphenylhydrazon in Pyridin. Aus Eisessig braun-rote makrokristalline Stäbchen mit schwachem Oberflächenglanz. Smp. 208/09°C. In den üblichen organischen Lösungsmitteln orange-stichig roter Farbe löslich.

Absorptionsmaximum: 476 mμ in Eisessig

$C_{19}H_{15}N_5O_2$;	Ber.:	C	66,07	H	4,40	N	20,32 %
	Gef.:	C	65,97	H	4,32	N	20,21 %.

1,5-Diphenyl-3-(3'-nitrophenyl)-formazan

Darstellung aus diazotiertem Anilin und m-Nitrobenzaldehydphenylhydrazon in Pyridin. Aus Eisessig braun-rote mikrokristalline Nadeln mit Smp. 183/84°C. In organischen Lösungsmitteln mit orange-stichig roter bis roter Farbe löslich.

Absorptionsmaximum: 480 mμ in Eisessig

$C_{19}H_{15}N_5O_2$;	Ber.:	C	66,07	H	4,40	N	20,32 %
	Gef.:	C	66,01	H	4,39	N	20,14 %.

1,5-Diphenyl-3-(4'-chlorphenyl)-formazan

Synthese aus Anilin und p-Chlorbenzaldehydphenylhydrazon in Pyridin. Aus wäßrigem Alkohol rot-braune nadelförmige Kristalle. Smp. 187/88°C. In organischen Lösungsmitteln mit roter Farbe löslich.

Absorptionsmaximum: 485 mμ in Alkohol

$C_{19}H_{15}N_4Cl$;	Ber.:	C	68,09	H	4,68	N	16,81 %
	Gef.:	C	68,17	H	4,66	N	16,85 %.

1,5-Diphenyl-3-(4'-methoxyphenyl)-formazan

Hergestellt aus diazotiertem Anilin und p-Methoxybenzaldehydphenylhydrazon in Pyridin. Aus Alkohol dunkelrote makrokristalline Plättchen mit Smp. 146/47°C. In organischen Lösungsmitteln violett-stichig rote Farbe.

Absorptionsmaximum: 500 mμ in Alkohol

$C_{20}H_{18}N_2O$;	Ber.:	C	72,71	H	5,49	N	16,96 %
	Gef.:	C	72,89	H	5,54	N	16,99 %

1,5-Di-(α-naphthyl)-3-cyanformazan

Aus diazotiertem α-Naphtylamin und Cyanessigsäure in 10 %-iger Natronlauge. Aus Benzol rotbraune Plättchen mit Smp. 252/54°C. In den üblichen organischen Lösungsmitteln mit roter Farbe löslich.

Absorptionsmaximum: 475 mμ in Benzol

$C_{22}H_{15}N_5$;	Ber.:	C	75,62	H	4,33	N	20,05 %
	Gef.:	C	75,57	H	4,44	N	20,00 %

Die in der unverkürzten Fassung eingehend diskutierten polysubstituierten Formazane wurden in analoger Weise synthetisiert. Die physikalischen Daten der analysierten Verbindungen sind der folgenden Tabelle IX zu entnehmen (Originalfassung S. 102-120).

T a b e l l e IX

Formazan aus Benzaldehyd- phenylhydrazon u. diazot.	Smp.	$\lambda_{\max}(\text{mp})$	Krist.form
Echtrotbase RC	135/36	506 B ⁺⁾	br.rot. Krist.
Echtscharlachbase R	191/92	510 B	rote Nadeln
2-Methoxy-4-nitranilin	136/37	502 E	rote Nadeln
Echtviolettbase R	201/02	556 B	rote Krist.
Echtblaubase BR	217/19	575 B	br.-rot. Nad.
Dehydrothiotoluidin	189/90	520 B	br.-rot.Nad.
2,5-Dimethoxyanilin	157/58	515 A	braune Krist.
p-Aminosalicylsäure	162/64	480 A	rote Krist.
Formazan aus Cyanessig- säure und diazotierter	Smp.	$\lambda_{\max}(\text{mp})$	Krist.-form
Echtrotbase RC	231/33	486 B	br.-rot. Nad.
Echtscharlachbase R	222/23	458 E	br.-rot. Nad.
Echtviolettbase R	253/56	553 B	braune Krist.
Echtblaubase BB	205/07	560 E	viol. Krist.
Dehydrothiotoluidin	172/74	570 Py	blaue Krist.
2,5-Methoxyanilin	157/58	530 A	braun.Nadeln
p-Aminosalicylsäure	295 Z	460 A	rotes Pulver
β -Aminoanthrachinon	320 Z	460 E	rote Krist.

⁺⁾ Lösungsmittel in dem die Messung erfolgte:

B = Benzol, A = Athanol, E = Eisessig, Py = Pyridin;

Literaturverzeichnis

- 1.) H. v. Pechmann, E. Wedekind, Ber. 28, 1688, (1895)
- 2.) F. W. Gunz, Nature 163, 98, (1949)
- 3.) R. Wizinger, Angew. Chem. 61, 33, (1949)
- 4.) Schw. P. No. 246475 (16.7.1945)
F. P. No. 930684 (16.7.1945)
Belg. P. No. 514338 (20.9.1952)
- 5.) A. W. Nineham, Chem. Rev. 55, 354, (1955)
- 6.) I. Hausser et al., Ber. 82, 195, (1949)
- 7.) C. Grammatikacis, Compt. rend. 234, 528, (1952).
- 8.) R. Kuhn, H. M. Weitz, Ber. 86, 1166, (1953)
- 9.) I. Hausser et al., Ber. 82, 515, (1949)
- 10.) H. Zen-Ruffinen, Diss. Basel
- 11.) M. Ziegler, Diss. Basel 1956
- 12.) I. Hausser, et al., Ber. 82, 520, (1949)
- 13.) H. Kuhn, Z. f. Elektrochem. 53, 165, (1949)
- 14.) K. Göttgens, Diss. Basel 1957
- 15.) R. Wizinger, Angew. Chem. 40, 939, (1941)
- 16.) G. W. Wheland, Resonance in Org. Chemistry (1955)
- 17.) R. Wizinger, B. Cyriax, Helv. chim. acta 28, 1018 (1945)
- 18.) A. Foffani, A. Stuparich, Gazz. chim. ital. 83, 508, (1953)
- 19.) R. Kessler, Diss. Basel 1956
- 20.) W. Kraus, Diss. Basel 1957

L e b e n s l a u f

Am 3. September 1930 wurde ich, Hermann-Josef Brielmaier als Sohn des Josef Brielmaier und seiner Ehefrau Minna, geb. Sorg in Tett nang-Hagenbuchen geboren. Ich besuchte die Volks- und Oberschule in Tett nang und ab 1947 das Graf Zeppelin Realgymnasium in Friedrichshafen, das ich im Frühjahr 1950 mit der Reifeprüfung verließ.

Im Herbst 1950 begann ich das Chemiestudium an der Ludwig Maximilian Universität in München. Vom Wintersemester 1951/52 an war ich dann an der Universität Basel immatrikuliert. Nach den Prüfungen in anorganischer und organischer Chemie bei den Herrn Proff. H. Erlenmeyer, C. Grob, und M. Brenner legte ich die Nebenfachexamina zum Doktorexamen in Mineralogie, physikalischer Chemie und Physik bei den Herrn Proff. E. Wenk, W. Kuhn und P. Huber ab.

Im Wintersemester 1955/56 begann ich unter Leitung von Herrn Prof. R. Wizinger am Institut für Farbenchemie vorliegende Dissertation, die ich im Frühjahr 1958 abschloss.

Tag der mündlichen Prüfung 10. Juli 1958.

